

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-012651

(43)Date of publication of application : 20.01.1988

(51)Int.Cl.

C08L 51/06
C08F255/02
// C09D 3/727
C09J 3/14

(21)Application number : 61-156167

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.07.1986

(72)Inventor : KISHIMURA KOTARO
KUROIWA YOSHINORI

(54) RESIN DISPERSION AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: A dispersion, obtained by dispersing a specific modified polypropylene in a solid state in a hydrocarbon solvent, capable of being an uniform dispersion simply by lightly stirring even after allowing to stand without swelling, dissolving or flocculating of dispersion particles and causing clogging of nozzles as well as surface unevennesses in coating.

CONSTITUTION: A resin dispersion, obtained by dispersing a modified polypropylene graft modified with an unsaturated carboxylic acid (anhydride) in a solid state in a hydrocarbon based solvent, capable of giving powder of the modified polypropylene, prepared by evaporating the above-mentioned dispersion to dryness at ordinary temperature and having $\geq 70\%$ crystallinity measured by an X-ray diffractometry, 0.3W1.5dl/g intrinsic viscosity and 0.1W10wt% content of the unsaturated carboxylic acid (anhydride). In cooling a solution prepared by dissolving the above-mentioned modified polypropylene (provided that only the crystallinity is $\geq 50\%$) in the hydrocarbon based solvent to give the aimed resin dispersion, the cooling rate at 90W70° C is 1W20° C/hr to afford the dispersion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP 63-012651 A

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
 2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
 3. The drawings and tables are not translated.
-

2. claims

(1) In the resin dispersion that it is dispersed in solid condition in hydrocarbon system solvent one part or degeneration polypropylene denatured grafting everything by unsaturated carboxylic acid or the anhydride, and it is, powder of the degeneration polypropylene which evaporation to dryness is done, and is provided is follows (a) - resin dispersion having a property of (c) in the dispersion at room temperature.

(a) Crystallinity measured by X-ray diffraction method is more than 70%.

(b) There is in the range of limiting viscosity $[\eta]$ 0.3 - 1.5dl/g.

(c) There is in the range of content 0.1 of unsaturated carboxylic acid or the anhydride - ten % by weight.

(2) One part or everything is grafting denatured degeneration polypropylene, and crystallinity measured by X-ray diffraction method is higher than 50%, and grafting quantity 0.1 of the unsaturated carboxylic acid or the anhydride - there is in field of ten % by weight and limiting viscosity $[\eta]$ 0.3 - a thing in field of 1.5dl/g is dissolved in hydrocarbon system solvent by means of unsaturated carboxylic acid or the anhydride in a heat bottom, in a method provided solution is cooled, and to produce resin dispersion, it is 90 - with cooling velocity 1 in temperature field of 70 degrees Celsius - production method of field of 20 degrees Celsius / time and resin dispersion doing.

3. detailed description of the invention

[Industrial Application Field]

The present invention relates to resin dispersion and the formula that coating compositions, bonding adhesive can use for use with most.

[Prior Art]

The property modification polio lev in that grafting denatured polio lev inns such as polypropylene in maleic anhydride is scattered in solid condition by the end of organic solvent, the technology which uses it as coating is already known. If similar technology is included, for example, is suggested to Japanese Patent Laid-Open No. 51-150534, 52-5848, 52-30639, 52-63227, 57-12072, 57-209961, 58-118240, each bulletin of 58-173173, Japanese Patent Publication No. 44-12270, 45-10630, 46-15015, 47-24935, 48-29301, 51-18241, 55-44110, 59-16574, each bulletin of fruit public Hikaru 61-3636 about a decentralization method and field of application in various ways.

Swelling, a method to scatter, degeneration polio lev in are dissolved in solvent under high temperature in solvent after machine comminution in property modification polio lev in for a typical thing among dispersion methods by each prior art of [Problems to be solved by the Invention] statement above, it makes cool the solution, or there are deposition, a method to scatter in degeneration polio lev in by measure 冷溶剤 is cast into the solution or to cast the solution into 冷溶剤. However, corpuscle is easy to cohere so that there is dispersed particle in swelling or the state that is easy to be dissolved in solvent both, it can be in massive. The sediment which occurred during safekeeping of dispersion again does not disperse by a churn easily. As thus described there is a problem in a storage when lacking in stability of dispersion, it is planted, it makes, for example, painting surface produce convexoconcave at the time of use of dispersion, and it makes rebuke noise of painting machine, of a trouble, is the cause.

By reason of resolution of such problems, a method to use dispersion solvent as as mixture of polar character solvent and nonpolar solvent is suggested in the bulletin. However, as for this method, there is shortcoming to be complicated for compounding of solvent, collection, even if such a combined solvent is not used, a solution to finish was expected.

People of [Means to solve the Problems] present invention take warning by the problem, as a result of having examined in various ways, particular raw materials are used, what can solve problems by what is scattered by a particular method is found, the present invention was able to be completed.

In other words, the present invention,

In 'the resin dispersion that it is dispersed in solid condition in hydrocarbon system solvent one part or degeneration polypropylene denatured grafting everything by unsaturated carboxylic acid or the anhydride, and it is, powder of the degeneration polypropylene which evaporation to dryness is done, and is provided is follows (a) - resin dispersion having a property of (c) in the dispersion at room temperature'.

(a) Crystallinity measured by X-ray diffraction method is more than 70%.

(b) There is in the range of limiting viscosity $[\eta]$ 0.3 - 1.5dl/g.

(c) There is in the range of content 0.1 of unsaturated carboxylic acid or the anhydride - ten % by weight

It is sentenced to invention of the first を,

'Unsaturated carboxylic acid or the anhydride one part or a method the solution which all are grafting denatured degeneration polypropylene, and crystallinity measured by X-ray diffraction method is higher than 50%, and grafting quantity 0.1 of the unsaturated carboxylic acid or the anhydride - there is in field of ten % by weight and limiting viscosity $[\eta]$ 0.3 - a thing in field of 1.5dl/g is dissolved in hydrocarbon system solvent in a heat bottom, and is provided is cooled, and to produce resin dispersion 90 - with cooling velocity 1 in temperature field of 70 degrees Celsius - production method of field of 20 degrees Celsius / time and resin dispersion doing'

It is sentenced to invention of the second を.

[property modification polypropylene]

As for the property modification polypropylene used for the present invention, one part or everyone was able to leave grafting by means of unsaturated carboxylic acid or the anhydride in polypropylene. As far as, for example, as for the polypropylene becoming raw materials, ethylene, one - butene, isobutene, one - pentene, two - carbonyl -1 - butene, three - carbonyl -1 - butene, one - hexene, three - carbonyl -1 - pentene, two - carbonyl -1 - pentene, one - heptene satisfy later condition propylene and other α - olefin other than homopolymer of propylene, five % by weight dimension copolymerization may have been done.

In addition, for unsaturated carboxylic acid or the anhydride which can leave grafting, unsaturated dicarboxylic acid anhydride such as acrylic acid, unsaturation monocarboxylic acid such as methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, allyl succinic acid, measaconic acid, glutaconate, ナジツク acid, メチルナジツク acid, tetrahydro phthalic acid, unsaturated dicarboxylic acid such as carbonyl hexahydro phthalic acid, maleic anhydride, itaconic acid anhydride, anhydrous citraconic acid, anhydrous allyl succinic acid, anhydrous glutaconate, anhydrous ナジツク acid, anhydrous メチルナジツク acid, anhydrous tetrahydro phthalic acid, anhydrous carbonyl tetrahydro phthalic acid is given, even if blending constituent of higher than these two constituent was able to leave grafting at the same time, it does not interfere. It is desirable these unsaturated carboxylic acid or to use maleic acid, maleic anhydride, ナジツク acid or anhydrous ナジツク acid among the acid anhydride.

A method known to those skilled in the art can be adopted for a method of grafting. For example, it is performed by being heated to high temperature and an existence bottom of solvent or a non-existence bottom, radical initiator are added or without adding the polypropylene and the unsaturated carboxylic acid. Preferably crystallinity measured by X-ray diffraction method (heat presses the property modification polypropylene at 200 degrees Celsius . 50kg/cm² for five minutes, the 1mm thickness sheet which, furthermore, five 分間冷間 is pressed at 50kg/cm², and was made is used) as a property of the property modification polypropylene is higher than 55% more than 50%, and preferably preferably, grafting quantity 0.1 such as unsaturated carboxylic acid - ten % by weight, there are 0.3 - limiting viscosity $[\eta]$ 0.3 there is and to be able to put in field of three % by weight by the end of decalin in 135 degrees Celsius - 1.5dl/g in 0.5 - field of 1.2dl/g. Even if crystallinity uses a low thing than 50%, it is difficult to do crystallinity of later dispersed particle than 70%. In addition, quantity of grafting 0.1 become inferior to % by weight in adhesive property as opposed to a metal kind if there is few, when ten on the other hand % by weight is gone over, it becomes inferior to adhesion with polio lev in. In addition, force of coagulation of property modification polypropylene is short, and adhesive force gets possible to lack if limiting viscosity $[\eta]$ is smaller than 0.3, the

coat which is flatness or an adhesive line is hard to become provide so that flowability in fusion can lack when on the other hand 1.5dl/g are gone over.

[resin dispersion]

It is dispersed in a solid state by hydrocarbon system solvent, and, as for the resin dispersion of the present invention, the property modification polypropylene consists.

And, for hydrocarbon system solvent, property modification polypropylene can be dissolved in high temperature and it is not dissolved at room temperature in substance, aliphatic system hydrocarbon such as toluene, aromatic system hydrocarbon such as xylene, cyclohexane, alicyclic family hydrocarbon such as methylcyclohexane, hexane, heptane, decane, mineral spirit can be exemplified. In addition, the present invention was finished by reason of problem resolution of above mentioned, but chlorinated hydrocarbon system solvent and polarity solvent are mixed in the range that does not obstruct advantage offered by the invention, and it may be used.

Generally preferably a property modification polypropylene particle in dispersion state is spherical again, but it is not had to be always spherical. $1 - 20 \mu$ is usually preferable, and average particle diameter of a particle is $5 - 15 \mu$. In addition, property modification polypropylene particulate concentration (the solid content density) in dispersion is normal $5 - 40 \%$ by weight.

When it is done, particle powder of property modification polypropylene is provided evaporation to dryness under normal temperature in resin dispersion of the present invention. Preferably $75 -$ a thing in field of 85% is necessary for the crystallinity which measured the powder by X-ray diffraction method as powder without adding heat more than 70% . A particle swells in carbon hydride diameter solvent or the thing that the crystallinity is under 70% is easy to become dissolve, as a result, corpuscule is easy to come to cohere. In addition, when it was necessary, and limiting viscosity $[\eta]$ of the particle and a thing in the field which the content such as unsaturated carboxylic acid of the degeneration polypropylene which comprised the particle described in term of [degeneration polypropylene] described the reason in the term, same.

In addition, pigment, filler, stabilizer others additive may be included unless it is against purpose by the end of resin dispersion of the present invention.

[Formula invention of resin dispersion]

In the above-mentioned property modification polypropylene, density of solid matter of the whole normal dispersion makes completely dissolve by hydrocarbon system solvent and 混じ, a thing heated to to produce resin dispersion of the present invention so that it is in field of above mentioned. Temperature at the time of the dissolution is usually $120 - 150$ degrees Celsius. Subsequently solution is cooled, and it makes precipitate property modification polypropylene, but it is necessary $70 -$ with mean cooling velocity 1 in a temperature range of 90 degrees Celsius - 20 degrees Celsius / time, preferably to regulate in $3 - 10$ degrees Celsius / time. For this case, while usually agitating, it cools off,

it is preferable for cooling velocity of a temperature range to be the same. It is unfavorable in production efficiency if it becomes faster than the upper limit of the cooling velocity if a bottom seems to turn around in lower limit, crystallinity of the particle becomes more late than lower limit again. It is as for temperature range 90 with requirement controlling the still cooling velocity - 70 degrees Celsius, but what is controlled is similarly desirable in 150 - 90 degrees Celsius and 70-30 degrees Celsius.

As for the resin dispersion of the

[Effects of the Invention]

present invention, 殆 んどないので is hard to cohere swelling of dispersed particle, the dissolution, even if a particle subsides by settling, it can be done to the dispersion which is uniform by what is agitated lightly easily. Thus, development of a trouble making it is used as coating compositions, coating materials, bonding adhesive, and rebuke nozzle of swabbing machine can be inhibited, it is 殆 んどない to make painting surface produce convexoconcave. Even more particularly, when resin dispersion of the present invention was used as metal fellow and metal and adhesive of in polio lev, a heat sealant, coating materials for metal, coating, it can be superior to adhesive strength, heat sealing hardness, coat physical property.

The present invention is explained concretely as follows.

It is contained, and five minutes fever presses maleic anhydride grafting PP of 1dl/g at 200 degrees Celsius, 50kg/cm², $[\eta]$ % by weight with

[Examples]

example 1

maleic anhydride 0.5, five 分間冷間 is pressed at 50kg/cm² more, and sheet of a 1mm thickness is made, it was 57% when the crystallinity was measured in X-ray diffraction method.

Property modification PP15 part by weight and 85 toluene part by weight are put in automatic crepe with stirring machine, after 140 degrees Celsius were heated to, and having completely dissolved resin, while agitating, after 降温 still did 90 degrees Celsius in cooling velocity of 25 degrees Celsius / time, annealing was done to 70 degrees Celsius in cooling velocity of 5 degrees Celsius / time. Milk-white uniform dispersion was provided when 降温 was done to 30 degrees Celsius in cooling velocity of 40 degrees Celsius / length of time successively.

It is coulter in average particle diameter of dispersed particle of the dispersion. It was seven μ when it was measured at a counter.

Screen with dispersing element 100 made by SUS of メツシュ. ■ 過残 was lower than 0.1 part by weight for 100 dispersion part by weight ■ in filter when it was spent, and it dried in, ■ 過残, and the weight was measured.

It was 79% when polymer powder got the dispersion after vacuum drying of 24 hours at normal temperature was filled with glass hall da, and the crystallinity was measured by X-ray

diffraction method.

After swabbing / air dried did the dispersion in aluminum foil using a bar coater, it was uniform, and coating foil having transparent coat was provided when 170 degrees Celsius were heated to in the air ovens which did a set for 20 seconds. In other words the coating sheet exterior appearance was uniform. After, by a method based on JIS Z1707, 1kg/cm² was put pressure of at 180 degrees Celsius for two seconds, and hot gluing did this coating foil and PP sheet (east cello chemistry company # 200T -T), it was 2.5kg /15mm when exfoliation hardness (180 degrees detachment) in normal temperature was measured. In addition, the foil side / PP side did not have nappiness, and the detachment side presented a good exterior appearance.

The dispersion is taken as an existence stopper female needle cylinder, the dispersed particle completely subsided when settling was done at room temperature for three months, but because a concussion did cylinder by hand for one minute, it recovered to uniform dispersion. It was lower than 0.1 part by weight, and that redispersion characteristics were good was recognized for 100 dispersion part by weight when ■ spent dispersion 100 which recovered in filter of メツシュ, and a ■ hyperresidual quantity was measured.

Example 2 to 6 and various kinds of conditions in 1-6 comparative example example 1 are changed, and dispersion is prepared, the ability was examined by a method same as example 1.

A condition and a result were shown for table 1.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-12651

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和63年(1988)1月20日
C 08 L 51/06	L L F	6681-4 J	
C 08 F 255/02	M Q D	6681-4 J	
// C 09 D 3/727	P G X	7224-4 J	
C 09 J 3/14	J D H	7102-4 J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 樹脂分散物とその製法

⑮ 特 願 昭61-156167

⑯ 出 願 昭61(1986)7月4日

⑰ 発 明 者 岸 村 小 太 郎 山口県岩国市南岩国町1丁目19番13号

⑱ 発 明 者 黒 岩 工 礼 山口県玖珂郡玖珂町4786番地

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 和

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂分散物とその製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 不飽和カルボン酸またはその無水物によつて一部若しくは全部がグラフト変性された変性ポリプロピレンが炭化水素系溶剤に固体状態で分散されてなる樹脂分散物において、該分散物を常温で蒸発乾固して得られる変性ポリプロピレンの粉体が下記(2)ないし(3)の性状を有する樹脂分散物。

(2) X線回折法により測定した結晶化度が70%以上である。

(3) 極限粘度[η]が0.3ないし1.5 dl/gの範囲である。

(4) 不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量が0.1ないし10重量%の範囲である。

- (2) 不飽和カルボン酸またはその無水物によつて一部若しくは全部がグラフト変性された変性ポリプロピレンであつてX線回折法により

測定した結晶化度が50%以上であり、該不飽和カルボン酸またはその無水物のグラフト量が0.1ないし10重量%の範囲にあり、かつ極限粘度[η]が0.3ないし1.5 dl/gの範囲にあるものを加熱下に炭化水素系溶剤に溶解し、得られる溶液を冷却して樹脂分散物を製造する方法において、90ないし70℃の温度範囲における冷却速度を1ないし20℃/時間の範囲とする樹脂分散物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は塗料、接着剤など多くの用途に用いることの出来る樹脂分散物とその製法に関する。

(従来の技術)

ポリプロピレン等のポリオレフィンを無水マレイン酸等でグラフト変性した変性ポリオレフィンを有機溶剤中に固体状態で分散させ、それを塗料等に用いる技術はすでに知られて

いる。類似の技術も含めるならば、例えば特開昭51-150534、同52-5848、同52-30639、同52-63227、同57-12072、同57-209961、同58-118240、同58-173173の各号公報、特公昭44-12270、同45-10630、同46-15015、同47-24935、同48-29301、同51-18241、同55-44110、同59-16574、英公昭61-3636の各号公報には分散方法、および用途について種々提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上述の各先行技術による分散方法のうち典型的なものとしては、変性ポリオレフィンを機械粉砕後溶剤に膨潤、分散させる方法、変性ポリオレフィンを高温下で溶剤に溶解し、該溶液を冷却させるか該溶液に冷溶剤を投入し、あるいは該溶液を冷溶剤に投入するなどの手段により変性ポリオレフィンを析出、分散させる方法がある。しかし、いずれも分散粒子が溶剤に膨潤もしくは溶解しやすい状態にあるため、粒子同士が凝集しやすく、塊状になることがある。また分散物の保管中に生

じた沈降物が攪拌により容易に分散しないこともある。このように分散物の安定性に欠けると、貯蔵上問題があるうえ、分散物の使用時に、例えば塗装表面に凹凸を生じさせたり、塗装機械のノズルを詰らせたりするなどトラブルの原因にもなる。

このような問題点の解決のために、前記公報の中には、分散溶剤を極性溶剤と非極性溶剤の混合物として用いる方法が提案されている。しかし、この方法は溶剤の調合、回収等に繁雑であるなどの欠点があり、このような混合溶剤を使用しなくても済む解決方法が望まれていた。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記課題に鑑み、種々検討した結果、特定の原料を用い、特定の方法により分散させることにより、問題点を解決できることを見出し、本発明を完成させることができた。

すなわち、本発明は、

「不飽和カルボン酸またはその無水物によつて一部若しくは全部がグラフト変性された変性ポリプロピレンが炭化水素系溶剤に固体状態で分散され

てなる樹脂分散物において、該分散物を常温で蒸発乾固して得られる変性ポリプロピレンの粉体が下記(㉠)ないし(㉢)の性状を有する樹脂分散物。

- ㉠ X線回折法により測定した結晶化度が70%以上である。
- ㉡ 極限粘度〔 η 〕が0.3ないし1.5dl/gの範囲である。
- ㉢ 不飽和カルボン酸またはその無水物の含有量が0.1ないし10重量%の範囲である。』

を第一の発明とし、

「不飽和カルボン酸またはその無水物によつて一部若しくは全部がグラフト変性された変性ポリプロピレンであつてX線回折法により測定した結晶化度が50%以上であり、該不飽和カルボン酸またはその無水物のグラフト量が0.1ないし10重量%の範囲にあり、かつ極限粘度〔 η 〕が0.3ないし1.5dl/gの範囲にあるものを加熱下に炭化水素系溶剤に溶解し、得られる溶液を冷却して樹脂分散物を製造する方法において、90ないし70℃の温度範囲における冷却速度を1ないし20℃/

時間の範囲とする樹脂分散物の製造方法。』

を第二の発明とする。

〔変性ポリプロピレン〕

本発明に用いられる変性ポリプロピレンはポリプロピレンに不飽和カルボン酸またはその無水物によつて一部若しくは全部がグラフトされたものである。原料となるポリプロピレンはプロピレンの単独重合体のほかプロピレンと他の α -オレフィン、例えばエチレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン、1-ヘブテンなどが後述の条件を満たす限り、5重量%程度共重合したものであつてもよい。

またグラフトされる不飽和カルボン酸又はその無水物としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルコハク酸、メサコン酸、グルタコン酸、ナジック酸、メチルナジック酸、テトラヒドロフタル酸、メチルヘキ

サヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸などの不飽和ジカルボン酸無水物などがあげられ、これらの2成分以上の混合成分が同時にグラフトされたものであつても差し支えない。これらの不飽和カルボン酸あるいはその酸無水物のうちでは、マレイン酸、無水マレイン酸、ナジック酸または無水ナジック酸を使用することが好ましい。

グラフトの方法としては周知の方法を採用することができる。たとえば前記ポリプロピレンと上記不飽和カルボン酸等を溶媒の存在下または不存在下、ラジカル開始剤を添加して、または添加せずに高温に加熱することによつて行われる。

該変性ポリプロピレンの性状として、X線回折法(該変性ポリプロピレンを200℃、50kg/cm²で5分間熱プレスし、更に50kg/cm²で5分間冷間プレ

のである。

炭化水素系溶剤としては、変性ポリプロピレンを高温で溶解し得て、かつ常温で実質上溶解しないものであり、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族系炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、デカン、ミネラルスピリット等の脂肪族系炭化水素等を例示できる。なお本発明は前出の課題解決のために完成されたものであるが、本発明の効果を阻害しない範囲内で塩素化炭化水素系溶剤や極性溶剤を混合して用いてもかまわない。

分散状態にある変性ポリプロピレン粒子は一般に、また好ましくは球状であるが、必ずしも球状である必要はない。粒子の平均粒径は通常1ないし20μ、好ましくは5ないし15μである。また分散物中の変性ポリプロピレン粒子濃度(固形分濃度)は通常5ないし40重量%である。

本発明の樹脂分散物を常温下で蒸発乾固すると変性ポリプロピレンの粒子粉体が得られる。該粉体を熱を加えることなく粉体のままX線回折法に

スして作製した1mm厚シートを使用)により測定した結晶化度が50%以上、好ましくは55%以上であり、不飽和カルボン酸等のグラフト量が0.1ないし10重量%、好ましくは0.3ないし3重量%の範囲にあり、かつ135℃におけるデカリン中における極限粘度(η)が0.3ないし1.5dl/g、好ましくは0.5ないし1.2dl/gの範囲にあるものである。結晶化度が50%より低いものを用いても、後述の分散粒子の結晶化度を70%以上にすることは困難である。またグラフト量が0.1重量%より少いと金属類に対する接着性が劣るようになり、一方10重量%を超えると、ポリオレフィン類との接着に劣るようになる。また極限粘度(η)が0.3より小さいと、変性ポリプロピレンの凝集力が不足して接着性に欠けるようになり、一方1.5dl/gを超えると溶解時の流動性に欠けるため、平滑な塗膜又は接着層が得られにくくなる。
(樹脂分散物)

本発明の樹脂分散物は前記変性ポリプロピレンが炭化水素系溶剤に固体状態で分散されてなるも

より測定した結晶化度は70%以上、好ましくは75ないし85%の範囲にあることが必要である。該結晶化度が70%未満であるものは、粒子が炭化水素系溶剤中で膨潤あるいは溶解しやすくなり、その結果粒子が凝集しやすくなる。また該粒子の極限粘度(η)および該粒子を構成する変性ポリプロピレンの不飽和カルボン酸等の含有量は前記〔変性ポリプロピレン〕の項で述べた範囲にあることが必要であり、その理由は該項で述べたものと同一である。

なお本発明の樹脂分散物中には、目的に反しない限り、顔料、充てん剤、安定剤その他添加剤が含まれていてもよい。

(樹脂分散物の製法発明)

本発明の樹脂分散物を製造するには、前述の変性ポリプロピレンを、通常分散物中の固形物の濃度が前出の範囲になるよう、炭化水素系溶剤と混じ、加熱することにより完全に溶解させる。溶解時の温度は通常120ないし150℃である。次いで溶液を冷却して、変性ポリプロピレンを析出さ

せるが、70ないし90℃の温度範囲における平均冷却速度を1ないし20℃/時間、好ましくは3ないし10℃/時間に調節することが必要である。この場合、通常攪拌しながら冷却し、同温度範囲の冷却速度は一様であることが好ましい。該冷却速度の上限よりも速くなると、前記粒子の結晶化度が下限を下回るようになり、また下限よりも遅くなると生産効率上、好ましくない。なお上記冷却速度を制御する必要がある温度領域は90ないし70℃であるが、150ないし90℃および70〜30℃においても同様に制御することが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明の樹脂分散物は、分散粒子の膨潤、溶解が殆んどないので、凝集しにくく、静置により粒子が沈降しても、軽く攪拌することにより容易に均一な分散物にすることができる。従つて塗料、コーティング材、接着剤として使用しても塗布機械のノズルを詰らせたりするトラブルの発生を抑制でき、塗装表面に凹凸を生じさせることも殆んど

で40℃/時間の冷却速度で30℃まで降温したところ、乳白色の均一な分散物が得られた。

該分散物の分散粒子の平均粒径をコールター・カウンターにて測定したところ7μであつた。

該分散体を100メツシュのSUS製スクリーン・フィルターで戸過し、戸過残を乾燥しその重量を測定したところ戸過残は分散物100重量部に対して0.1重量部以下であつた。

該分散物を常温で24時間の減圧乾燥の後に得られたポリマー粉体を、ガラス製ホルダーに充填してX線回析法によりその結晶化度を測定したところ79%であつた。

該分散物をバーコーターを使用してアルミ箔に塗布・風乾した後、170℃にセットしたエア・オーブン中で20秒間加熱したところ、均一で透明な被膜を有する塗工箔が得られた。すなわち被膜外観は均一であつた。この塗工箔とPPシート（東セロ化学社・200T-T）をJIS Z1707に準拠した方法により、180℃で2秒間、1kg/cm²の圧力をかけて熱接合した後、常温における剥

かない。さらに本発明の樹脂分散物を金属同士や金属とポリオレフィン類の接着剤、ヒートシール剤、金属に対するコーティング材、塗料などに用いた場合に、接着強度、ヒートシール強度、塗膜物性に優れる。

以下、本発明を具体的に説明する。

〔実施例〕

実施例 1

無水マレイン酸を0.5重量%含有し、〔 η 〕が1dl/gの無水マレイン酸グラフトPPを200℃、50kg/cm²で5分間熱プレスし、更に50kg/cm²で5分間冷間プレスして1mm厚のシートを作製し、その結晶化度をX線回析法にて測定したところ57%であつた。

該変性PP 15重量部とトルエン85重量部を攪拌機付きのオートクレーブに入れ、140℃に加熱して樹脂を完全に溶解した後、攪拌しながら25℃/時間の冷却速度で90℃まで降温した後、5℃/時間の冷却速度で70℃まで徐冷した。税い

離強度（180度剥離）を測定したところ2.5kg/15mmであつた。また剥離面は箔側・PP側共にけば立ちがなく良好な外観を呈していた。

該分散物を有栓メス・シリンダーに採り、室温で3ヶ月間静置したところ、分散粒子は完全に沈降していたが、シリンダーを手で1分間振とうする事により均一な分散物に回復した。回復した分散物を100メツシュのフィルターで戸過して戸過残量を測定したところ、分散物100重量部に対して0.1重量部以下であり、再分散性が良好な事が認められた。

実施例2〜6および比較例1〜6

実施例1における種々の条件を変えて分散物を調製し、その性能を実施例1と同様の方法で調べた。

条件および結果を表1に示した。

実 験 例	グラフト変性PP				分 散 物						分散液の性状	分散液の性状	再分散性	
	グラフト モノマー	モノマー 含 量 (重量%)	[η] (dl/g)	結晶化度 (%)	溶 剤	固形分 (重量%)	90~70℃ 冷却速度 (℃/時間)	平均粒径 (μ)	戸退液 (重量部)	ポリマー粉 体の結晶 化度 (%)		分散液強度 (kg/15sec)	外 観	戸退液 (重量部)
実 験 例 1	無水マレイン酸	0.5	1	57	トルエン	15	5	7	0.1	79	均 一	2.5	回 復	0.1
" 2	"	"	"	"	n-デカン	"	"	6	"	78	"	2.5	"	"
" 3	"	"	"	"	トルエン	"	10	9	"	76	"	2.5	"	"
" 4	"	1	0.7	55	"	25	5	8	"	77	"	2.3	"	"
" 5	無水ナジック酸	2	0.6	54	"	"	"	8	"	76	"	2.0	"	"
" 6	"	8	0.4	53	"	30	"	7	"	76	"	1.6	"	"
比較例 1	無水マレイン酸	0.05	1.4	59	トルエン	10	5	12	0.1	80	若干ムラ 有り	0.1	回 復	0.1
" 2	無水ナジック酸	12	0.3	53	"	30	"	6	"	70	均 一	0.4	"	"
" 3	無水マレイン酸	8	0.2	51	"	"	"	6	"	70	"	0.1	"	0.5
" 4	"	0.5	1.6	60	"	2	"	8	"	82	ひび割れ	—	"	0.1
" 5	"	0.4	0.6	40	"	25	"	5	0.5	56	均 一	2.0	凝集物発生	17
" 6	"	0.5	1	57	トルエン	15	25	18	2	63	"	2.5	"	11